

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19)世界知的所有権機関
国際事務局



(43)国際公開日
2005年10月20日 (20.10.2005)

PCT

(10)国際公開番号
WO 2005/097877 A1

(51)国際特許分類⁷: C08J 9/00, A47C 27/12, A61F 2/28, A61L 27/00, B29C 55/12, B32B 5/32, 27/32, C09K 3/10, H01B 5/16, H01R 11/01 // B29K 27:18, 105:04, C08L 27:18

(21)国際出願番号: PCT/JP2005/007198

(22)国際出願日: 2005年4月7日 (07.04.2005)

(25)国際出願の言語: 日本語

(26)国際公開の言語: 日本語

(30)優先権データ:
特願2004-112659 2004年4月7日 (07.04.2004) JP

(71)出願人(米国を除く全ての指定国について): 住友電気工業株式会社 (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号 Osaka (JP).

(72)発明者; よび

(75)発明者/出願人(米国についてのみ): 林文弘 (HAYASHI, Fumihiro) [JP/JP]; 〒5540024 大阪府大阪市此花区島屋一丁目1番3号 住友電気工業株式会社大阪製作所内 Osaka (JP). 奥田泰弘 (OKUDA, Yasuhiro) [JP/JP]; 〒5540024 大阪府大阪市此花区島屋一丁目1番3号 住友電気工業株式会社大阪製作所内 Osaka (JP).

(81)指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84)指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ヨーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 國際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイドスノート」を参照。

(54)Title: POROUS STRETCHED POLYTETRAFLUOROETHYLENE FILM HAVING ELASTIC RECOVERY IN THICKNESS DIRECTION, PROCESS FOR PRODUCING THE SAME, AND USE OF THE POROUS FILM

(54)発明の名称: 膜厚方向に弾性回復性を有する延伸ポリテトラフルオロエチレン多孔質膜、その製造方法、及び該多孔質膜の使用

(57)Abstract: A porous stretched polytetrafluoroethylene film which has a residual strain of 11.0% or lower as measured after a load necessary for pushing the front end of a rod into the porous film in the thickness direction at a strain rate of 100 %/min to a depth which is 20% of the film thickness is repeatedly imposed 20 times, the rod being a cylindrical rod which has an outer diameter of 2 mm or larger and at least 1.9 times the film thickness, has a smooth and flat front-end surface perpendicular to the axis, and has a modulus in tension of 1.0×10^4 kgf/mm² or higher. Also provided is a process for producing the porous film, which includes the step of compressing a porous stretched polytetrafluoroethylene film having a high stretch ratio.

(57)要約: 多孔質膜の膜厚方向に、外径が2mm以上かつ膜厚の1.9倍以上の円柱状で先端面が軸に対し垂直な平滑平面である縦弹性率が 1.0×10^4 kgf/mm²以上の棒をその先端面から100%/分の歪み速度で、膜厚の20%まで押し込むのに必要な荷重を20回繰り返し負荷した後に測定した残留歪みが11.0%以下である延伸ポリテトラフルオロエチレン多孔質膜、及び高延伸倍率の延伸ポリテトラフルオロエチレン多孔質膜の圧縮工程を配置した該多孔質膜の製造方法。

A1

WO 2005/097877

明細書

膜厚方向に弹性回復性を有する延伸ポリテトラフルオロエチレン多孔質膜、その製造方法、及び該多孔質膜の使用

5

技術分野

本発明は、膜厚方向に弹性回復性を有する延伸ポリテトラフルオロエチレン多孔質膜、その製造方法、及び該多孔質膜の各種用途への使用に関する。本発明の延伸ポリテトラフルオロエチレン多孔質膜は、耐熱性、耐薬品性、弹性回復性などの特性を活かして、クッション材、シール材、半導体実装部材、半導体検査用部材、医療用埋植材料などとして好適に使用することができる。

背景技術

ポリテトラフルオロエチレン（以下、「P T F E」と略記）の延伸により製造した延伸ポリテトラフルオロエチレン多孔質体は、多数の微細なフィブリル（微小纖維）と該フィブリルによって互いに連結された多数のノード（結節）とからなる微細構造を有しており、この微細構造が連続気孔性の多孔質構造を形成している。延伸 P T F E 多孔質体は、延伸条件を制御することにより孔径や気孔率などの多孔質構造を任意に設定することができる。

延伸 P T F E 多孔質体は、P T F E 自体が有する耐熱性、耐薬品性などの特性と、低摩擦係数、撥水性、非粘着性などの表面特性に加えて、多孔質構造を有することから、柔軟性、流体透過性、微粒子の捕集性、濾過性、低誘電率、低誘電正接などの特性が付加されている。延伸 P T F E 多孔質体は、このような独自の特性を有することから、一般工業分野や医療分野などの用途が拡大している。医療分野において、延伸 P T F E 多孔質体は、化学的な安定性、生体に対する無毒性、非分解性、抗血栓性などの特性を有しているため、生体内組織に直接触れる用途に最適な材料である。

延伸 P T F E 多孔質膜を構成する P T F E 自体は、硬くて脆い樹脂である。これに対して、延伸 P T F E 多孔質体は、多孔質構造を有するため柔軟性が良好で

ある。そのため、延伸 P T F E 多孔質体は、例えば、クッション材、シール材、スペーサーとして汎用されている。また、延伸 P T F E 多孔質体は、様々な生体内の組織形状等に合わせてその形状を柔軟に変化させることができるために、シート状や管状などの構造を有する多孔質体として、パッチ材や人工血管、カテーテル、人工軟骨代替材料などの医療用高分子材料として使用されている。

延伸 P T F E 多孔質体は、一般に、チューブやシート（フィルムを含む）、モノフィラメントなどの形態で製造されているが、それの中でも、シート状の延伸 P T F E 多孔質膜は、クッション材、シール材など用途に汎用されている。延伸 P T F E 多孔質膜は、初めからシート状として成形されたものだけではなく、チューブを切り開いてシート状にしたものもある。また、延伸 P T F E 多孔質膜を用いて、チューブや各種構造物を形成することも行われている。例えば、延伸 P T F E 多孔質膜を棒状支持体の外周面に巻き付けて、端部同士を熱融着せたり、接着剤で接着すれば、チューブを形成することができる。

ところが、従来の延伸 P T F E 多孔質膜は、柔軟性があるものの、膜厚方向に負荷を加えて変形させると、変形による残留歪みが大きいため、負荷を除いても元の形状に復元し難いという問題があった。このように、従来の延伸 P T F E 多孔質膜は、膜厚方向の弾性回復性が不十分であり、一度またはせいぜい数度にわたって膜厚方向に圧迫して変形を加えると、形状が回復し難いため、繰り返して使用することができない。そのため、延伸 P T F E 多孔質膜は、用途によっては使い捨てにせざるを得ない状況となっている。

他方、クッション材、シール材などの用途では、繰り返し使用が求められることが多い。また、延伸 P T F E 多孔質膜に複数の貫通孔を設け、この貫通孔の壁面にめっきなどの手段で導電性金属を付着させると、柔軟性のある異方性導電膜を得ることができる。このような異方性導電膜は、半導体デバイス等における回路素子相互間の電気的接合や回路基板等における電気的信頼性の検査に用いることができる。この場合、異方性導電膜を対向する端子（電極）間で押圧して、電気的接合や電気的信頼性の検査を行っている。ところが、異方導電性膜の基膜となる延伸 P T F E 多孔質膜の膜厚方向での弾性回復性や繰り返しの使用時の耐久性について、なお改良の余地がある。

医療用途においても、延伸 P T F E 多孔質膜は、例えば、人工軟骨代替材料などの生体内埋植材料の分野に用いられているが、生体内で圧迫変形が加えられると、元の形状に復元し難いため、クッション特性が不足して、十分な機能を發揮することができないことがある。

5 従来、チューブやシートの形態を有する延伸 P T F E 多孔質成形品に、延伸方向に急速な回復性を持たせる方法が提案されている（特許第 2547243 号公報）。特許第 2547243 号公報（以下、「特許文献 1」という）は、米国特許第 4,877,661 号明細書及び米国特許第 5,308,664 号明細書に対応している。

10 特許文献 1 には、P T F E 凝集体と液体潤滑剤との混合物をチューブ状やシート状に押し出し、次いで、長手方向に延伸すると、フィブリルにより連結したノードの微細構造を有し、かつフィブリルが長手方向に延びた延伸 P T F E チューブやシートが得られることが示されている。特許文献 1 には、このような延伸 P T F E 多孔質体をフィブリルの方向に圧縮してその大きさを減少させ、その圧縮 15 状態を固定し、この圧縮された延伸 P T F E 多孔質体を加熱し、そして、最初の延伸方向に再延伸する方法が記載されている。この方法によれば、長手方向に引き伸ばしが可能で、かつ元の長さに急速に回復する延伸 P T F E 多孔質成形品を得ることができる。しかし、特許文献 1 に記載の方法では、延伸 P T F E 多孔質シートに延伸方向（平面方向）に対する伸縮性を付与することができるものの、 20 その膜厚方向に弹性回復性を付与することができない。

また、金型内に延伸 P T F E 多孔質体などの多孔性重合体材料を挿入し、1つの領域が他の領域よりも大きい密度を有するように、多孔性重合体材料の領域を選択的に圧縮することにより、剛性のある圧縮性ガスケットを製造する方法が提案されている（特表平 3-505596 号公報）。特表平 3-505596 号公報 25 （以下、「特許文献 2」という）は、WO 89/11608 に対応している。

しかし、特許文献 2 に記載の方法は、延伸 P T F E 多孔質体に選択的に圧縮した高密度領域を形成することにより、部分的に剛性を高めて形状を保持させることができるもの、膜厚方向に弹性回復性を付与することができない。

発明の開示

本発明の課題は、膜厚方向の弹性回復性が改善された延伸ポリテトラフルオロエチレン多孔質膜とその製造方法を提供することにある。また、本発明の他の課題は、膜厚方向の弹性回復性に優れた延伸ポリテトラフルオロエチレン多孔質膜
5 を用いて形成された異方性導電膜、クッション材、シール材、生体内埋植材料などを提供することにある。

本発明者らは、膜厚方向での弹性回復性を有する延伸 PTFE 多孔質膜を得るために、その製造条件について詳細に検討して最適化を図るとともに、焼結した延伸 PTFE 多孔質膜を圧縮するという新たな工程を加えることにより、前記課題
10 を解決することができることを見出した。

一般に、延伸 PTFE 多孔質膜は、未焼結の PTFE 粉末と潤滑剤との混合物を押出して、シート状またはロッド状の押出成形物を作製する押出工程、該押出成形物を圧延して圧延シートを作製する圧延工程、圧延シートを延伸して未焼結の延伸 PTFE 多孔質膜を作製する延伸工程、及び未焼結の延伸 PTFE 多孔質
15 膜を加熱して焼結する焼結工程により製造されている。

従来、延伸 PTFE 多孔質膜をシール材やクッション材などとして利用する技術分野では、比較的厚い膜厚を必要とするため、圧延比率及び／または延伸倍率を低くした製造条件で製造するのが一般的であった。ところが、このような製造条件で得られた延伸 PTFE 多孔質膜は、膜厚方向の弹性回復性に劣るものであ
20 った。

そこで、本発明者らは、鋭意研究した結果、延伸工程での延伸倍率を高くし、かつ焼結後に圧縮工程を追加することにより、驚くべきことに、膜厚方向の弹性回復性が顕著に向上した延伸 PTFE 多孔質膜が得られることを見出した。圧延工程での圧延比率も高くすることが、弹性回復性を高める上で望ましい。また、
25 圧縮工程の追加により膜厚が薄くなりすぎる場合には、延伸工程で得られた高延伸倍率で未焼結状態の延伸 PTFE 多孔質膜を複数枚重ね合わせて焼結することにより、熱融着させて一体化した膜厚の厚い延伸 PTFE 多孔質膜を作製し、それを圧縮すればよい。

本発明の延伸 PTFE 多孔質膜は、厚み方向に負荷を加えて変形させても、残

留歪みが小さいため、形状回復性に優れている。本発明は、これらの知見に基づいて完成するに至ったものである。

かくして、本発明によれば、微細なフィブリルと該フィブリルにより連結されたノードとからなる微細構造を有する延伸ポリテトラフルオロエチレン多孔質膜 5 であって、該多孔質膜の膜厚方向に、外径が 2 mm 以上かつ膜厚の 1. 9 倍以上の円柱状で先端面が軸に対し垂直な平滑平面である綫弾性率が $1. 0 \times 10^4 \text{ kg f/mm}^2$ 以上の棒をその先端面から 100 % / 分の歪み速度で、膜厚の 20 %まで押し込むのに必要な荷重を 20 回繰り返し負荷した後に測定した残留歪みが 11. 0 % 以下である、膜厚方向に弹性回復性を有する延伸ポリテトラフルオ 10 ロエチレン多孔質膜が提供される。

また、本発明によれば、微細なフィブリルと該フィブリルにより連結されたノードとからなる微細構造を有する延伸ポリテトラフルオロエチレン多孔質膜の製造方法であって、下記工程 1 ~ 6 :

- (1) 未焼結ポリテトラフルオロエチレン粉末と潤滑剤との混合物を押出して、
15 シート状またはロッド状の押出成形物を作製する押出工程 1 ;
- (2) 押出成形物を圧延して圧延シートを作製する圧延工程 2 ;
- (3) 圧延シートを綫方向及び横方向に総延伸倍率 1.2 倍超過で 2 軸延伸して延伸ポリテトラフルオロエチレン多孔質膜 (A) を作製する延伸工程 3 ;
- (4) 延伸ポリテトラフルオロエチレン多孔質膜 (A) を、収縮しないように固定した状態で、ポリテトラフルオロエチレンの融点以上の温度に加熱して焼結する焼結工程 4 ;
- (5) 焼結した延伸ポリテトラフルオロエチレン多孔質膜 (A) を冷却する冷却工程 5 ; 及び
- (6) 冷却した延伸ポリテトラフルオロエチレン多孔質膜 (A) を膜厚方向に圧縮する圧縮工程 6 ;

により、膜厚方向に弹性回復性を有する延伸ポリテトラフルオロエチレン多孔質膜 (B) を得ることを特徴とする延伸ポリテトラフルオロエチレン多孔質膜の製造方法が提供される。

さらに、本発明によれば、微細なフィブリルと該フィブリルにより連結された

ノードとからなる微細構造を有する延伸ポリテトラフルオロエチレン多孔質膜の製造方法であって、下記工程 I ~ VI :

- (1) 未焼結ポリテトラフルオロエチレン粉末と潤滑剤との混合物を押出して、シート状またはロッド状の押出成形物を作製する押出工程 I ;
- 5 (2) 押出成形物を圧延して圧延シートを作製する圧延工程 II ;
- (3) 圧延シートを縦方向及び横方向に総延伸倍率 1.2 倍超過で 2 軸延伸して延伸ポリテトラフルオロエチレン多孔質膜 (A) を得る延伸工程 III ;
- (4) 延伸ポリテトラフルオロエチレン多孔質膜 (A) を 2 枚以上重ね合わせて多層膜 (A1) を作製する多層化工程 IV ;
- 10 (5) 多層膜 (A1) を、その全層を収縮しないように固定した状態で、ポリテトラフルオロエチレンの融点以上の温度に加熱して焼結すると同時に、各層間を熱融着して一体化した延伸ポリテトラフルオロエチレン多孔質膜 (A2) を作製する焼結工程 V ;
- (6) 焼結した延伸ポリテトラフルオロエチレン多孔質膜 (A2) を冷却する冷却工程 VI ; 及び
- 15 (7) 冷却した延伸ポリテトラフルオロエチレン多孔質膜 (A2) を膜厚方向に圧縮する圧縮工程 VII ;
により、膜厚方向に弹性回復性を有する延伸ポリテトラフルオロエチレン多孔質膜 (B1) を得ることを特徴とする延伸ポリテトラフルオロエチレンの製造方法
20 が提供される。

本発明の延伸 PTFE 多孔質膜は、膜厚方向の圧縮変形に対する弹性回復性に優れているため、シール材やクッション材などの用途に使用する場合、繰り返し使用が可能になり、使い勝手が良好で、しかも大幅なコストダウンや廃棄物の排出量の低減に寄与することができる。また、本発明の延伸 PTFE 多孔質膜は、
25 クッション特性を有する生体内埋植材料として好適である。さらに、本発明の延伸 PTFE 多孔質膜は、電子部品等の検査用として繰り返し使用が求められる異方性導電膜の基膜として好適である。

本発明の膜厚方向での弾性回復性を有する延伸 P T F E 多孔質膜は、以下の方法により製造することができる。すなわち、本発明の第一製造方法は、下記工程 1～6 を有するものである。

- (1) 未焼結ポリテトラフルオロエチレン粉末と潤滑剤との混合物を押出して、
5 シート状またはロッド状の押出成形物を作製する押出工程 1；
- (2) 押出成形物を圧延して圧延シートを作製する圧延工程 2；
- (3) 圧延シートを縦方向及び横方向に総延伸倍率 1.2 倍超過で 2 軸延伸して延伸ポリテトラフルオロエチレン多孔質膜 (A) を作製する延伸工程 3；
- (4) 延伸ポリテトラフルオロエチレン多孔質膜 (A) を、収縮しないように固定した状態で、ポリテトラフルオロエチレンの融点以上の温度に加熱して焼結する焼結工程 4；
- (5) 焼結した延伸ポリテトラフルオロエチレン多孔質膜 (A) を冷却する冷却工程 5；及び
- (6) 冷却した延伸ポリテトラフルオロエチレン多孔質膜 (A) を膜厚方向に圧縮する圧縮工程 6。

押出工程 1 は、この技術分野で周知の方法に従って実施することができる。具体例としては、未焼結 P T F E 粉末（ペースト押出用ファインパウダー）と潤滑剤（例えば、ソルベントナフサ、石油など）との混合物をシリンドー内で圧縮して円筒状に予備成形した後、得られた予備成形物（ビレット）を押出シリンドーに投入し、ラムで加圧してダイスから押し出し、シート状またはロッド状の押出成形物を作製する。シート状押出成形物を得るには、押出シリンドーの先端に T 型ダイスを連結し、ロッド状押出成形物を得るには、円形に開口したダイスを用いる。

圧延工程 2 も、定法に従って行うことができる。押出工程で得られたシート状またはロッド状の押出成形物を、潤滑剤が揮散しないうちにロールやプレスなどの圧延装置を用いて圧延し、所定厚みの圧延シートを作製する。圧延比率は、大きいほど好ましい。例えば、押出成形物がシート状である場合には、圧延前の膜厚 T 1 を圧延後の膜厚 T 2 で除した値で表わされる圧延比率 (T 1 / T 2) が通常 1.3 倍以上、好ましくは 1.5 倍以上、より好ましくは 1.8 倍以上、特に

好ましくは2.0倍以上となるように圧延する。特に、圧延比率を2.0倍以上とすると、接線係数（後述する）のバラツキを著しく小さくすることができ、その結果、膜厚方向での弹性回復性をさらに改善することができる。圧延比率の上限は、通常10倍、好ましくは8倍、より好ましくは5倍程度である。押出成形物がロッド状である場合には、該ロッドをシートにした場合の厚みを勘案して、
5 圧延比率を調整する。

圧延シートの膜厚は、必要に応じて適宜設定することができるが、通常0.3～2.0mm、好ましくは0.4～1.5mm、特に好ましくは0.5～1.3mmの範囲である。圧延シートの膜厚が薄すぎると、高延伸倍率での延伸が困難になったり、あるいは延伸PTE多孔質膜の膜厚が薄くなりすぎたりする。圧延シートの膜厚が厚すぎると、均一な延伸が困難になったり、あるいは延伸倍率を十分に高めることができ難くなったりすることがある。
10
15

圧延シートから潤滑剤を除去し、または除去することなく、圧延シートを延伸する。圧延シートから潤滑剤を除去しない場合には、延伸工程など後の工程で潤滑剤が除去される。圧延シートから潤滑剤を除去する場合は、例えば、100～
300°Cの乾燥炉を通して潤滑剤を揮散させる方法を採用することができる。

延伸工程3では、圧延シートを縦方向及び横方向に2軸延伸して未焼結状態の延伸PTE多孔質膜（A）を作製する。圧延シートの2軸延伸法としては、同時に2軸延伸法や逐次2軸延伸法を採用することができるが、先ず、縦方向（長手方向または機械方向）に延伸し、次いで、横方向（幅方向）に延伸する逐次延伸法を採用することが好ましい。逐次延伸法では、例えば、低速ロールと高速ロール間で縦方向に延伸し、次いで、テンターを用いて横方向に延伸する方法などを採用することができる。
20

縦方向延伸倍率は、通常1.2～10.0倍、好ましくは1.5～8.0倍、
25 より好ましくは2.0～5.0倍である。また、横方向延伸倍率は、通常3.0～20.0倍、好ましくは4.0～15.0倍、より好ましくは5.0～13.0倍である。

延伸工程において、縦方向延伸倍率E1と横方向延伸倍率E2との積で表わされる総延伸倍率（E1×E2）が12倍超過となるように2軸延伸を行う。延

伸 P T F E 多孔質膜をシール材やクッション材などの用途に使用する場合、膜厚を大きくするため、総延伸倍率を 1.2 倍以下とするのが普通であるが、総延伸倍率が小さすぎると、延伸 P T F E 多孔質膜を焼結後に圧縮しても、膜厚方向の弾性回復性を十分に改善することができない。

5 総延伸倍率は、好ましくは 1.5 倍以上、より好ましくは 2.0 倍以上である。総延伸倍率の上限は、通常 4.0 倍、好ましくは 3.0 倍程度である。総延伸倍率は、縦方向延伸倍率と横方向延伸倍率を調整することにより、所望の範囲に制御することができる。

10 焼結工程 4 では、未焼結状態の延伸 P T F E 多孔質膜を、収縮しないように固定した状態で、P T F E の融点（327°C）以上の温度に加熱して焼結する。焼結工程は、通常 330～500°C、好ましくは 340～400°C の雰囲気の炉内に延伸 P T F E 多孔質体を通して行うことができる。焼結により、延伸した状態が焼結固定され、強度が向上した延伸 P T F E 多孔質膜を得ることができる。

15 焼結工程において、気孔率が通常 6.6% 以上、好ましくは 6.8% 以上、より好ましくは 7.0% 以上の延伸 P T F E 多孔質膜を作製する。焼結した延伸 P T F E 多孔質膜の気孔率の上限は、通常 8.0%、好ましくは 7.6% 程度である。総延伸倍率を高く設定し、得られる延伸 P T F E 多孔質膜（A）の気孔率を高くすることによって、後の圧縮工程で比較的高い気孔率を有し、柔軟性や弾性回復性に優れた延伸 P T F E 多孔質膜（B）が得られやすくなる。

20 焼結した延伸 P T F E 多孔質膜（A）の膜厚は、通常 0.02～1.0 mm、好ましくは 0.03～0.8 mm、より好ましくは 0.04～0.5 mm、特に好ましくは 0.05～0.3 mm である。

25 冷却工程 5 では、焼結時の加熱により高温状態となっている延伸 P T F E 多孔質膜（A）を冷却する。冷却工程では、焼結した延伸 P T F E 多孔質膜を周囲温度で自然冷却するか、あるいは冷媒を吹き付けて急冷する。焼結した延伸 P T F E 多孔質膜（A）の膜厚が薄い場合には、周囲温度で自然冷却してもよいが、厚みが厚い場合などには、空気などの冷媒を延伸 P T F E 多孔質膜（A）に吹き付けて急冷することが好ましい。急冷することにより、膜厚方向の弾性回復性をさらに向上させることができる。冷却工程により、通常、焼結した延伸 P T F E 多

孔質膜（A）を室温（10～30°Cの常温）にまで冷却する。

圧縮工程6では、冷却した延伸PTFE多孔質膜（A）を膜厚方向に圧縮し、膜厚を薄くする。圧縮工程では、圧延ロールやプレスを用いて、延伸PTFE多孔質膜（A）を圧縮する。延伸PTFE多孔質膜の製造工程では、既に圧延工程5で一度圧延処理を行っているため、圧縮工程6での圧縮を「再圧延」と呼び、圧縮工程を「再圧延工程」と呼ぶことがある。

圧縮工程において、圧縮（再圧延）前の膜厚 t_1 を圧縮後の膜厚 t_2 で除した値で表わされる圧縮比率（ t_1/t_2 ）が通常1.1～4.0、好ましくは1.2～3.0、特に好ましくは1.5～2.5となるように、延伸PTFE多孔質膜（A）を圧縮する。
10

圧縮後、膜厚方向の弾性回復率を有する延伸PTFE多孔質膜（B）が得られる。延伸PTFE多孔質膜（B）の気孔率は、通常40～75%、好ましくは45～70%である。延伸PTFE多孔質膜（B）の気孔率が小さすぎると、膜厚方向の弾性回復性が低下傾向を示す。延伸PTFE多孔質膜（B）の気孔率の上限は、圧縮により75%程度以下に制限される。
15

圧縮工程後、膜厚方向の弾性回復性に優れた延伸PTFE多孔質膜（B）を得ることができる。この弾性回復性は、膜厚方向に、外径が2mm以上かつ膜厚の1.9倍以上の円柱状で先端面が軸に対し垂直な平滑平面である縦弾性率が $1.0 \times 10^4 \text{ kgf/mm}^2$ 以上の棒をその先端面から100%/分の歪み速度で、
20 膜厚の20%まで押し込むのに必要な荷重を20回繰り返し負荷した後、「残留歪み」の値を測定することにより、定量的に評価することができる。

残留歪みの測定に使用する圧子は、外径が2mm以上かつ膜厚の1.9倍以上の円柱状の棒（ロッド）である。この棒の先端面は、該棒の軸（長軸）に対し垂直な平滑平面である。この棒は、縦弾性率が $1.0 \times 10^4 \text{ kgf/mm}^2$ 以上の超硬製の棒である。棒の材質は、例えば、焼き入れ鋼である。この棒は、延伸PTFE多孔質膜より十分に硬いものである。
25

この棒の軸と延伸PTFE多孔質膜の平面とが直交するように配置し、棒の先端面から100%/分の歪み速度で該多孔質膜に押し込む。この棒には、膜厚の20%まで押し込むのに必要な荷重を負荷する。この棒を用いた残留歪みの測定

法は、上記延伸 P T F E 多孔質膜 (B) だけではなく、後記の延伸 P T F E 多孔質膜 (B 1) にも適用されるものである。

5 残留歪みの測定値のバラツキを抑制するには、棒の外径を延伸 P T F E 多孔質膜の膜厚に対して十分に大きな外径の棒を用いる必要がある。そのため、円柱状の棒の外径を 2 mm 以上かつ膜厚の 1. 9 倍以上とする。延伸 P T F E 多孔質膜の膜厚が 1 mm 以下の場合には、外径が 2 mm の棒を用いることで精度良く残留歪みの値を測定することができる。延伸 P T F E 多孔質膜の膜厚が 1 mm を超えて厚くなると、外径が 2 mm 以上かつ膜厚の 1. 9 倍以上の棒を使用する。棒の外径の上限は、延伸 P T F E 多孔質膜の膜厚にもよるが、通常 20 mm、好ましくは 10 mm 程度である。

10 本発明の延伸 P T F E 多孔質膜 (B) の残留歪みは、通常 11. 0 % 以下の範囲から用途に応じて適した値となるように調整する。例えば、延伸 P T F E 多孔質膜 (B) をクッション材やシール材として用いる場合は、残留歪みを 11. 0 % 以下、好ましくは 10. 5 % 以下とすることが望ましい。延伸 P T F E 多孔質膜 (B) を高精度が求められる半導体デバイスの検査用途や高度の安全性が求められる生体内埋植材料として使用する場合には、残留歪みを好ましくは 10. 0 % 以下、より好ましくは 9. 0 % 以下、特に好ましくは 6. 5 % 以下とすることが望ましい。残留歪みの下限値は、通常 2. 0、多くの場合 3. 0 である。

15 本発明の製造方法によれば、接線係数の平均値が通常 800 g f / mm² 以上、好ましくは 1000 g f / mm² 以上の延伸 P T F E 多孔質膜 (B) を得ることができる。接線係数 (tangent modulus) は、膜厚方向の圧縮圧力 - 収縮率曲線で、任意の点の接線勾配として示される圧縮圧力の収縮歪みに対する比を意味する。本発明では、後述する方法により、接線係数を測定する。

20 本発明の延伸 P T F E 多孔質膜 (B) の接線係数のバラツキは、通常 10. 0 % 以下、好ましくは 7. 0 % 以下、より好ましくは 5. 0 % 以下である。接線係数のバラツキ CV 値は、式「CV 値 = 標準偏差 / 平均値」により算出される値である。本発明の延伸 P T F E 多孔質膜 (B) は、接線係数のバラツキが小さく、このことも、均質でかつ膜厚方向の弾性回復性に優れることを示している。本発明の延伸 P T F E 多孔質膜 (B) は、残留歪みが 10. 5 % 以下で、かつ接線係

数のバラツキが 7. 0 %以下であることが好ましく、残留歪みが 6. 5 %以下で、かつ接線係数のバラツキが 7. 0 %以下であることがより好ましい。

本発明の延伸 P T F E 多孔質膜 (B) の膜厚は、適宜定めることができるが、通常 0. 0 1 ~ 0. 8 mm、好ましくは 0. 0 2 ~ 0. 5 mm、より好ましくは 5 0. 0 3 ~ 0. 4 mm、特に好ましくは 0. 0 4 ~ 0. 3 mm である。延伸 P T F E 多孔質膜 (B) の膜厚が薄すぎると、それ単独では、シール材やクッション材などとしての柔軟性が不十分となる。他方、延伸 P T F E 多孔質膜 (B) は、单層であるため、その膜厚を過度に厚くすると、製造工程で圧延比率や延伸倍率を十分に大きくすることが困難になる。

10 クッション材やシール材などの用途に適用するために、圧縮工程後に膜厚が大きな延伸 P T F E 多孔質膜を得たい場合には、多層化工程を配置して膜厚が大きな延伸 P T F E 多孔質膜 (B.1) を得ることができる。この延伸 P T F E 多孔質膜 (B.1) は、以下の方法により製造することができる。すなわち、本発明の第二製造方法は、下記工程 I ~ V I I を有するものである。

15 (1) 未焼結ポリテトラフルオロエチレン粉末と潤滑剤との混合物を押出して、シート状またはロッド状の押出成形物を作製する押出工程 I ;
(2) 押出成形物を圧延して圧延シートを作製する圧延工程 I I ;
(3) 圧延シートを縦方向及び横方向に総延伸倍率 1.2 倍超過で 2 軸延伸して延伸ポリテトラフルオロエチレン多孔質膜 (A) を得る延伸工程 I I I ;
20 (4) 延伸ポリテトラフルオロエチレン多孔質膜 (A) を 2 枚以上重ね合わせて多層膜 (A.1) を作製する多層化工程 I V ;
(5) 多層膜 (A.1) を、その全層を収縮しないように固定した状態で、ポリテトラフルオロエチレンの融点以上の温度に加熱して焼結すると同時に、各層間を熱融着して一体化した延伸ポリテトラフルオロエチレン多孔質膜 (A.2) を作製
25 する焼結工程 V ;
(6) 焼結した延伸ポリテトラフルオロエチレン多孔質膜 (A.2) を冷却する冷却工程 V I ; 及び
(7) 冷却した延伸ポリテトラフルオロエチレン多孔質膜 (A.2) を膜厚方向に圧縮する圧縮工程 V I I 。

前記の押出工程Ⅰ、圧延工程Ⅱ、及び延伸工程Ⅲは、それぞれ第一製造方法における押出工程1、圧延工程2、及び延伸工程3に対応するものである。本発明の第二製造方法は、多層化工程Ⅳを配置した点と、焼結と同時に各層間を熱融着して一体化させる焼結工程Ⅴを配置した点にある。

5 多層化工程では、延伸工程で得られた未焼結の延伸PTFE多孔質膜(A)を2枚以上重ね合わせて多層膜(A1)を作製する。この多層膜(A1)は、各層間がばらばらの状態で一体化されていない。多層膜(A1)の作製に使用する未焼結の延伸PTFE多孔質膜(A)の枚数は、その膜厚と最終的に必要とされる延伸PTFE多孔質膜(B1)の膜厚などを考慮して適宜定めることができる。

10 15 この枚数は、通常2~30枚、好ましくは2~20枚、より好ましくは3~15枚程度であるが、これらの枚数に限定されるものではない。

焼結工程Ⅴでは、多層膜(A1)を、その全層を収縮しないように固定した状態で、PTFEの融点以上の温度に加熱して焼結すると同時に、各層間を熱融着して一体化した延伸PTFE多孔質膜(A2)を作製する。焼結温度などの焼結条件は、第一製造方法の延伸工程3におけるのと同様であるが、第二製造方法では、焼結工程において、焼結のための加熱を利用して、各層間を熱融着させる。各層間が熱融着すると、全層が一体化した1枚の延伸PTFE多孔質膜(A2)が得られる。

20 焼結工程Ⅴにおいて、気孔率が通常66%以上、好ましくは68%以上、より好ましくは70%以上の延伸PTFE多孔質膜(A2)を作製する。焼結した延伸PTFE多孔質膜(A2)の気孔率の上限は、通常80%、好ましくは76%程度である。延伸PTFE多孔質膜(A2)の気孔率を高くすることによって、後の圧縮工程ⅤⅠで比較的高い気孔率を有し、柔軟性や弾性回復性に優れた延伸PTFE多孔質膜(B1)が得られやすくなる。

25 焼結工程後に得られる延伸PTFE多孔質膜(A2)の膜厚は、用途に応じて設計を行うが、通常0.04~2.0mm、好ましくは0.06~1.6mm、より好ましくは0.08~1.3mm、特に好ましくは0.1~1.1mmである。圧縮工程後に得られる延伸PTFE多孔質膜(B1)をクッション材やシール材として使用する場合、2.0mm以上、さらには3.0~10.0mm程度

の製品厚さが求められることがあり、そのような場合には、延伸 P T F E 多孔質膜 (A 2) の膜厚を 2. 0 mm 超過、さらには 5. 0 ~ 30. 0 mm となるよう に調整することが望ましい。

冷却工程 V I では、焼結時の加熱により高温状態となっている延伸 P T F E 多孔質膜 (A 2) を冷却する。冷却工程では、焼結した延伸 P T F E 多孔質膜を周囲温度で自然冷却するか、あるいは冷媒を吹き付けて急冷する。延伸 P T F E 多孔質膜 (A 2) は、周囲温度で自然冷却してもよいが、空気などの冷媒を吹き付けて急冷することが好ましい。急冷することにより、膜厚方向の弾性回復性をさらに向上させることができる。冷却工程により、通常、焼結した延伸 P T F E 多孔質膜 (A 2) を室温 (10 ~ 30°C の常温) にまで冷却する。

圧縮工程 V I I では、冷却した延伸 P T F E 多孔質膜 (A 2) を膜厚方向に圧縮し、膜厚を薄くする。圧縮工程において、圧縮比率が通常 1. 1 ~ 4. 0、好ましくは 1. 2 ~ 3. 0、特に好ましくは 1. 5 ~ 2. 5 となるように、延伸 P T F E 多孔質膜 (A 2) を圧縮する。

15 圧縮後、膜厚方向の弾性回復率を有する延伸 P T F E 多孔質膜 (B 1) が得られる。延伸 P T F E 多孔質膜 (B 1) の気孔率は、通常 40 ~ 75%、好ましくは 45 ~ 70% である。

圧縮工程後、膜厚方向の弾性回復性に優れた延伸 P T F E 多孔質膜 (B 1) を得ることができる。本発明の延伸 P T F E 多孔質膜 (B 1) の残留歪みは、通常 20 11. 0 % 以下の範囲から用途に応じて適した値となるように調整する。例えば、延伸 P T F E 多孔質膜 (B 1) をクッション材やシール材として用いる場合は、残留歪みを 11. 0 % 以下、好ましくは 10. 5 % 以下とすることが望ましい。延伸 P T F E 多孔質膜 (B 1) を高精度が求められる半導体デバイスの検査用途や高度の安全性が求められる生体内埋植材料として使用する場合には、残留歪み 25 を好ましくは 10. 0 % 以下、より好ましくは 9. 0 % 以下、特に好ましくは 6. 5 % 以下とすることが望ましい。残留歪みの下限値は、通常 2. 0、多くの場合 3. 0 である。

本発明の延伸 P T F E 多孔質膜 (B 1) の接線係数のバラツキは、通常 10. 0 % 以下、好ましくは 7. 0 % 以下、より好ましくは 5. 0 % 以下である。本發

明の延伸 P T F E 多孔質膜 (B 1) は、接線係数のバラツキが小さく、このこと
も、均質でかつ膜厚方向の弾性回復性に優れることを示している。本発明の延伸
P T F E 多孔質膜 (B 1) は、残留歪みが 10. 5 %以下で、かつ接線係数のバ
ラツキが 7. 0 %以下であることが好ましく、残留歪みが 6. 5 %以下で、かつ
接線係数のバラツキが 7. 0 %以下であることがより好ましい。

圧縮工程後の延伸 P T F E 多孔質膜 (B 1) の膜厚は、用途に応じて適宜設計
することができるが、通常 0. 02~1. 6 mm、好ましくは 0. 04~1. 2
mm、より好ましくは 0. 06~1. 0 mm である。本発明の延伸 P T F E 多孔
質膜 (B 1) をクッション材やシール材として使用する場合、2. 0 mm 超過、
さらには 3. 0~10. 0 mm 程度の厚さとすることができる。

本発明の膜厚方向に弾性回復性を有する延伸 P T F E 多孔質膜は、第一製造方
法及び第二製造方法により製造することができる。本発明の延伸 P T F E 多孔質
膜の残留歪みは、11. 0 %以下、好ましくは 10. 5 %以下、より好ましくは
10. 0 %以下、さらに好ましくは 9. 0 %以下、特に好ましくは 6. 5 %以下
である。本発明の延伸 P T F E 多孔質膜は、接線係数の平均値が通常 800 g f
/mm²以上、好ましくは 1000 g f /mm²以上で、接線係数のバラツキが
通常 10. 0 %以下、好ましくは 7. 0 %以下、より好ましくは 5. 0 %以下で
ある。本発明の延伸 P T F E 多孔質膜の気孔率は、通常 40~75 %、好ましく
は 45~70 % である。

本発明の膜厚方向に弾性回復性を有する延伸 P T F E 多孔質膜は、シール材や
クッション材として、適當な形状と大きさに裁断して使用することができる。また、
本発明の延伸 P T F E 多孔質膜は、膜状のままで、あるいは適當な形状の構
造物に成形加工したり、各種二次加工したりすることにより、生体内埋植材料、
異方性導電膜などとして使用することができる。

本発明の延伸 P T F E 多孔質膜は、異方性導電膜の基膜として好適である。異
方性導電膜は、例えば、延伸 P T F E 多孔質膜に複数の貫通孔を形成し、各貫通
孔の壁面のみに選択的に導電性金属を付着させる方法により製造する能够
する。各貫通孔の壁面のみに選択的に導電性金属を付着させるには、めっき用マス
ク材料を両面に配置し、各貫通孔のみにめっき触媒を付与し、マスクを剥離後、

無電解めっきを行い、さらに必要に応じて電解めっきを行う方法が挙げられる。このような異方性導電膜は、膜厚方向の弾性回復性に優れているため、半導体デバイス等における回路素子相互間の電気的接合や回路基板等における電気的信頼性の検査に好適に使用することができる。

5 本発明の延伸 P T F E 多孔質膜は、人工軟骨代替材料などの生体内埋植材料の分野に使用すると、生体内で圧迫変形が加えられても、元の形状に容易に復元するため、クッション特性が不足することがなく、十分な機能を発揮することができる。

10

実施例

以下に実施例及び比較例を挙げて、本発明についてより具体的に説明する。本発明における各種特性の測定法は、以下のとおりである。

(1) 圧延比率及び圧縮比率（再圧延比率）

圧延前の膜厚 T_1 を圧延後の膜厚 T_2 で除した値を圧延比率 (T_1 / T_2) とした。圧縮（再圧延）前の膜厚 t_1 を圧縮（再圧延）後の膜厚 t_2 で除した値を再圧延比率 (t_1 / t_2) とした。

(2) 延伸倍率

縦方向延伸倍率は、下記式 (i) により算出した。

縦方向延伸倍率 = 延伸品の仕上がり速度（巻き取り速度）／延伸前の材料の供給速度 · · · (i)

横方向延伸倍率は、下記式 (i i) により算出した。

横方向延伸倍率 = 延伸前のテンターチャック間距離／延伸後のテンターチャック間距離 · · · (i i)

総延伸倍率は、下記式 (i i i) により算出した。

総延伸倍率 = 縦方向延伸倍率 × 横方向延伸倍率 · · · (i i i)

(3) 気孔率

延伸 P T F E 多孔質体の乾燥重量と水中重量との差に基づいて体積を求めた。P T F E の真比重を $2.25 \text{ g} / \text{cc}$ とし、この真比重と延伸 P T F E 多孔質体の乾燥重量から樹脂の容積を算出した。延伸 P T F E 多孔質体の体積から樹脂の

容積を引いて、空隙容積を算出した。気孔率(%)は、下記式(i v)により算出した。

$$(空隙容積 / 体積) \times 100 \cdots (i v)$$

(4) 接線係数とそのバラツキ

5 延伸P T F E多孔質膜に、外径2mm、先端面が平滑平面の超硬製の棒(ロッド)をその先端面から膜厚方向に100%/分の歪み速度で押し込み、「応力(gf/mm²) - 歪み曲線」を4点計測した。歪み区間10%から20%の間の傾きを最小自乗法により求め、平均値とバラツキ(CV値=標準偏差/平均値)を求めた。

10 (5) 弹性回復性

延伸P T F E多孔質膜に、外径2mm、先端面が平滑平面の超硬製の棒(ロッド)をその先端面から膜厚方向に100%/分の歪み速度で押し込み、膜厚の20%まで押し込むのに必要な荷重を4点測定し、「20%平均荷重」を求めた。次に同じ装置を用いて、平均荷重を100%/分の歪み速度で20回繰り返し負荷した後、残留歪みを1点計測した。

実施例1

20 ダイキン工業製P T F Eファインパウダー(F104)100重量部に対し、ナフサ26重量部を配合し、混合した。この混合物を60°Cで約24時間放置して、各成分をなじませた。次に、この混合物を内径が約130mmのシリンダー内で圧縮して予備成形を行った。円筒形の予備成形物を内径130mmの押出シリンダーに投入し、T型ダイスから幅150mm、厚さ2mmのシート状に押出成形を行った。次に、シート状押出成形物を圧延比率4.0で、膜厚が0.50mmとなるように圧延を行った。

25 上記で得られた圧延シートを、縦方向に200°Cで2.25倍、次いで200°Cで横方向に11.0倍の各延伸倍率で延伸した。総延伸倍率は24.75であった。得られた延伸シートを350°Cの雰囲気の炉内に通して焼結を行った。この時点で測定した延伸シートの気孔率は約72%で、膜厚は0.08mmであった。自然冷却後、この延伸シートをロール圧延機で膜厚が約0.04mmとなる

ように圧縮を行った（圧縮比率2.0）。得られた延伸P T F E多孔質膜の気孔率は、約50%であった。結果を表1に示す。

実施例2

5 ダイキン工業製P T F Eファインパウダー（F104）100重量部に対し、ナフサ26重量部を配合し、混合した。この混合物を60°Cで約24時間放置して、各成分をなじませた。次に、この混合物を内径約130mmのシリンダー内で圧縮して、予備成形を行った。次に、円筒状の予備成形物を内径130mmの押出シリンダーに投入し、T型ダイスから幅150mm、厚さ2mmのシート状10 に押出成形を行った。次に、シート状押出成形物を、圧延比率が2.7、膜厚が0.75mmとなるように圧延を行った。

上記で得られた圧延シートを、縦方向に200°Cで2.25倍、次いで200°Cで横方向に11.0倍の各延伸倍率で延伸した。総延伸倍率は、24.75であった。得られた延伸シートを350°Cの雰囲気の炉内に通して焼結を行った。

15 この時点での延伸シートの気孔率は約72%で、膜厚は0.12mmであった。自然冷却後、この延伸シートをロール圧延機で膜厚が約0.07mmとなるように圧縮を行った（圧縮率1.7）。得られた延伸P T F E多孔質膜の気孔率は、約50%であった。結果を表1に示す。

20

実施例3

ダイキン工業製P T F Eファインパウダー（F104）100重量部に対し、ナフサ26重量部を配合し、混合した。この混合物を60°Cで約24時間放置して、各成分をなじませた。次に、この混合物を内径約130mmのシリンダー内で圧縮して予備成形を行った。得られた円筒状の予備成形物を内径130mmの押出シリンダーに投入し、T型ダイスから幅150mm、厚さ2mmのシート状25 に押出成形を行った。このシート状押出成形物を、圧延比率が2.0、膜厚が1.00mmとなるように圧延を行った。

上記で得られた圧延シートを、縦方向に200°Cで2.25倍、次に200°Cで横方向に11.0倍の各延伸倍率で延伸した。総延伸倍率は、24.75であ

った。続いて350°Cの雰囲気の炉内に通して焼結を行った。この時点の気孔率は約72%、膜厚は0.18mmであった。自然冷却後、延伸シートをロール圧延機で膜厚が約0.15mmとなるように圧縮を行った(圧縮率1.2)。得られた延伸PTFE多孔質膜の気孔率は、約65%であった。結果を表1に示す。

5

実施例4

ダイキン工業製PTFEファインパウダー(F104)100重量部に対し、ナフサ26重量部を配合し、混合した。この混合物を60°Cで約24時間放置して、各成分をなじませた。次に、この混合物を内径約130mmのシリンダー内で圧縮して予備成形を行った。得られた円筒状の予備成形物を内径130mmの押出シリンダーに投入し、T型ダイスから幅150mm、厚さ2mmのシート状に押出成形を行った。シート状押出成形物を圧延比率が2.0、膜厚が1.00mmとなるように圧延を行った。

上記で得られた圧延シートを縦方向に200°Cで2.25倍、次に200°Cで横方向に11.0倍の各延伸倍率で延伸した。総延伸倍率は、24.75であった。続いて、延伸シートを350°Cの雰囲気の炉内に通して焼結を行った。この時点での延伸シートの気孔率は約72%で、膜厚は0.18mmであった。自然冷却後、延伸シートをロール圧延機で膜厚が約0.10mmとなるように圧縮を行った(圧縮率1.8)。得られた延伸PTFE多孔質膜の気孔率は、約50%であった。結果を表1に示す。

実施例5

ダイキン工業製PTFEファインパウダー(F104)100重量部に対し、ナフサ26重量部を配合し、混合した。この混合物を60°Cで約24時間放置して、各成分をなじませた。次に、この混合物を内径約130mmのシリンダー内で圧縮して予備成形を行った。得られた円筒状の予備成形物を内径130mmの押出シリンダーに投入し、T型ダイスから幅150mm、厚さ2mmのシート状に押出成形を行った。得られたシート状押出成形物を圧延比率が2.0、膜厚が1.00mmとなるように圧延を行った。

得られた圧延シートを縦方向に200°Cで2.25倍、次に200°Cで横方向に11.0倍に延伸した。総延伸倍率は、24.75であった。このようにして得られた延伸シート6枚を重ね合わせて、内径300mmのアルミニウム製の枠に挟んで固定した。これを350°Cの雰囲気の恒温槽に2時間放置して、焼結と各層間の熱融着とを同時に行った。焼結後、一体化した延伸シートを恒温槽より取り出して、自然冷却した。この時点での延伸シートの気孔率は約72%で、膜厚は1.05mmであった。次に、延伸シートをロール圧延機で膜厚が約0.60mmとなるように圧縮を行った（圧縮率1.8）。得られた延伸PTFE多孔質膜の気孔率は、約50%であった。結果を表1に示す。

10

実施例6

ダイキン工業製PTFEファインパウダー（F104）100重量部に対し、ナフサ26重量部を配合し、混合した。この混合物を60°Cで約24時間放置して、各成分をなじませた。次に、この混合物を内径約130mmのシリンダー内で圧縮して予備成形を行った。得られた円筒状の予備成形物を内径130mmの押出シリンダーに役入し、T型ダイスから幅150mm、厚さ2mmのシート状に押出成形を行った。得られたシート状押出成形物を圧延比率が2.0、膜厚が1.00mmとなるように圧延を行った。

得られた圧延シートを縦方向に200°Cで2.25倍、次に200°Cで横方向に11.0倍に延伸した。総延伸倍率は、24.75であった。このようにして得られた延伸シート6枚を重ね合わせて、内径300mmのアルミニウム製の枠に挟んで固定した。これを350°Cの雰囲気の恒温槽に2時間放置して、焼結と各層間の熱融着とを同時に行った。焼結後、一体化した延伸シートに、恒温槽内に設置した内径6mm空気吹き出し口より、圧力4kg/cm²の圧力で室温の空気を直接に吹き付けて一気に強制急冷した。この時点での延伸シートの気孔率は約72%で、膜厚は1.05mmであった。次に、延伸シートをロール圧延機で膜厚が約0.60mmとなるように圧縮を行った（圧縮率1.8）。得られた延伸PTFE多孔質膜の気孔率は、約50%であった。結果を表1に示す。

実施例 7

ダイキン工業製 P T F E ファインパウダー (F 1 0 4) 1 0 0 重量部に対し、ナフサ 2 6 重量部を配合し、混合した。この混合物を 6 0 °C で約 2 4 時間放置して、各成分をなじませた。次に、この混合物を内径約 1 3 0 mm のシリンダー内で圧縮して予備成形を行った。得られた円筒状の予備成形物を内径 1 3 0 mm の押出シリンダーに投入し、T型ダイスから幅 1 5 0 mm、厚さ 2 mm のシート状押出成形を行った。得られたシート状押出成形物を、圧延比率が 1. 6、膜厚が 1. 2 5 mm となるように圧延を行った。

上記で得られた圧延シートを縦方向に 2 0 0 °C で 2. 2 5 倍、次に 2 0 0 °C で横方向に 1 1. 0 倍の各延伸倍率で延伸した。総延伸倍率は、2 4. 7 5 であった。得られた延伸シートを 3 5 0 °C の雰囲気の炉内に通して焼結を行った。この時点での延伸シートの気孔率は約 7 2 % で、膜厚は 0. 2 6 mm であった。自然冷却後、延伸シートをロール圧延機で膜厚が約 0. 1 5 mm となるように圧縮を行った（圧縮率 1. 7）。得られた延伸 P T F E 多孔質膜の気孔率は、約 5 0 % であった。結果を表 2 に示す。

実施例 8

ダイキン工業製 P T F E ファインパウダー (F 1 0 4) 1 0 0 重量部に対し、ナフサ 2 6 重量部を配合し、混合した。この混合物を 6 0 °C で約 2 4 時間放置して、各成分をなじませた。次に、この混合物を内径約 1 3 0 mm のシリンダー内で圧縮して予備成形を行った。得られた円筒状の予備成形物を内径 1 3 0 mm の押出シリンダーに投入し、T型ダイスから幅 1 5 0 mm、厚さ 2 mm のシート状押出成形を行った。得られたシート状押出成形物を、圧延比率が 1. 3、膜厚が 1. 5 0 mm となるように圧延を行った。

上記で得られた圧延シートを縦方向に 2 0 0 °C で 2. 2 5 倍、次に 2 0 0 °C で横方向に 1 1. 0 倍の各延伸倍率で延伸した。総延伸倍率は、2 4. 7 5 であった。得られた延伸シートを 3 5 0 °C の雰囲気の炉内に通して焼結を行った。この時点での延伸シートの気孔率は約 7 2 % で、膜厚は 0. 2 8 mm であった。自然冷却後、延伸シートをロール圧延機で膜厚が約 0. 1 6 mm となるように圧縮を

行った（圧縮率1.8）。得られた延伸P T F E多孔質膜の気孔率は、約50%であった。結果を表2に示す。

比較例1

5 ダイキン工業製P T F Eファインパウダー（F104）100重量部に対し、ナフサ26重量部を配合し、混合した。この混合物を60°Cで約24時間放置して、各成分をなじませた。次に、この混合物を内径約130mmのシリンダー内で圧縮して予備成形を行った。得られた円筒状の予備成形物を内径130mmの押出シリンダーに投入し、T型ダイスから幅150mm、厚さ2mmのシート状10 押出成形を行った。得られたシート状押出成形物を、圧延比率が1.6、膜厚が1.25mmとなるように圧延を行った。

上記で得られた圧延シートを縦方向に200°Cで3.00倍、次に200°Cで横方向に4.00倍の各延伸倍率で延伸した。総延伸倍率は、12.00であった。得られた延伸シートを350°Cの雰囲気の炉内に通して焼結を行った。この15 時点での延伸シートの気孔率は約66%で、膜厚は0.85mmであった。結果を表2に示す。

比較例2

ダイキン工業製P T F Eファインパウダー（F104）100重量部に対し、
20 ナフサ26重量部を配合し、混合した。この混合物を60°Cで約24時間放置して、各成分をなじませた。次に、この混合物を内径約130mmのシリンダー内で圧縮して予備成形を行った。得られた円筒状の予備成形物を内径130mmの押出シリンダーに投入し、T型ダイスから幅150mm、厚さ2mmのシート状押出成形を行った。得られたシート状押出成形物を、圧延比率が1.6、膜厚が25 1.25mmとなるように圧延を行った。

上記で得られた圧延シートを縦方向に200°Cで3.00倍、次に200°Cで横方向に4.00倍の各延伸倍率で延伸した。総延伸倍率は、12.00であった。得られた延伸シートを350°Cの雰囲気の炉内に通して焼結を行った。この時点での延伸シートの気孔率は約66%で、膜厚は0.85mmであった。自然

冷却後、延伸シートをロール圧延機で膜厚が約0.58mmとなるように圧縮を行った（圧縮率1.5）。得られた延伸PTFE多孔質膜の気孔率は、約50%であった。結果を表2に示す。

5

比較例3

ダイキン工業製PTFEファインパウダー（F104）100重量部に対し、ナフサ26重量部を配合し、混合した。この混合物を60°Cで約24時間放置して、各成分をなじませた。次に、この混合物を内径約130mmのシリンダー内で圧縮して予備成形を行った。得られた円筒状の予備成形物を内径130mmの押出シリンダーに投入し、T型ダイスから幅150mm、厚さ2mmのシート状押出成形を行った。得られたシート状押出成形物を、圧延比率が2.0、膜厚が1.00mmとなるように圧延を行った。

上記で得られた圧延シートを縦方向に200°Cで2.25倍、次に200°Cで横方向に11.0倍の各延伸倍率で延伸した。総延伸倍率は、24.75であった。得られた延伸シートを350°Cの雰囲気の炉内に通して焼結を行った。この時点での延伸シートの気孔率は約72%で、膜厚は0.18mmであった。結果を表2に示す。

表1

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
圧延シート 厚さ (mm)	0.50	0.75	1.00	1.00	1.00	1.00
圧延比率	4.0	2.7	2.0	2.0	2.0	2.0
延伸倍率						
縦延伸倍率 / 橫延伸倍率	2.25/11.0	2.25/11.0	2.25/11.0	2.25/11.0	2.25/11.0	2.25/11.0
総延伸倍率	24.75	24.75	24.75	24.75	24.75	24.75
積層数	1	1	1	1	1	6
焼結後冷却方法	自然冷却	自然冷却	自然冷却	自然冷却	自然冷却	強制急冷
焼結後膜厚 (mm)	0.08	0.12	0.18	0.18	0.18	0.05
焼結後気孔率 (%)	72	72	72	72	72	72
圧縮後						
膜厚 (mm)	0.04	0.07	0.15	0.10	0.60	0.60
圧縮比率	2.0	1.7	1.2	1.8	1.8	1.8
圧縮後気孔率 (%)	50	50	65	50	50	50
接線係数						
平均値 (gf/mm ²)	2093	2754	1139	2557	2274	2454
バラツキ (CV値) (%)	1.5	3.6	4.1	3.8	2.9	4.5
20%圧縮荷重20回負荷後の残 留歪み	6.5	8.5	10.5	7.0	9.0	4.0

表2

	実施例7	実施例8	比較例1	比較例2	比較例3
圧延シート 厚さ(mm)	1.25 1.6	1.50 1.3	1.25 1.6	1.25 1.6	1.00 2.0
圧延比率					
延伸倍率 縦延伸倍率／横延伸倍率	2.25/11.0	2.25/11.0	3.00/4.00	3.00/4.00	2.25/11.0
総延伸倍率	24.75	24.75	12.00	12.00	24.75
積層数	1	1	1	1	1
焼結後冷却方法	自然冷却	自然冷却	自然冷却	自然冷却	自然冷却
焼結後膜厚(mm)	0.26	0.28	0.85	0.85	0.18
焼結後気孔率(%)	72	72	66	66	72
圧縮後					
膜厚(mm)	0.15 1.7	0.16 1.8	圧縮なし —	0.58 1.5	圧縮なし —
圧縮比率					
圧縮後気孔率(%)	50	50	—	50	—
接線係数					
平均値(gf/mm ²)	1784	2099	598	3851	136
バラツキ(CV値)(%)	7.6	8.4	3.2	16.4	2.0
20%圧縮荷重20回負荷後の残 留歪み	7.5	8.0	15.5	14.4	15.0

<考察>

圧延比率が2.0以上で、総延伸倍率が大きく、かつ焼結後に圧縮（再圧延）を行って得た実施例1～6の延伸P T F E多孔質膜は、単層でも多層化したものでも、接線係数のバラツキが7.0%以下、さらには5.0%以下と小さく、残留歪みが10.5%以下であり、優れた膜厚方向の弾性回復性を示した。

また、実施例5と実施例6との対比結果は、強制的に急冷を行った実施例6の延伸P T F E多孔質膜の残留歪みがより小さく、したがって、弹性回復性がより良好であった。

実施例7及び8の延伸P T F E多孔質膜は、残留ひずみが10.0%以下と小さく、膜厚方向の弹性回復性が良好であったが、圧延比率が2.0未満であることに起因していると推定されるが、他の実施例1～6のものに比べて、接線係数のバラツキが5.0%超過、さらには7.0%超過であり、均質な弹性回復性の点ではやや不十分なものであった。

これに対して、比較例1の延伸P T F E多孔質膜は、総延伸倍率が12.00倍で、しかも圧縮工程を配置しなかったため、残留歪みが大きく、膜厚方向の弹性回復性に劣るものであった。

比較例2の延伸P T F E多孔質膜は、延伸工程後に圧縮工程を負荷して得られたものであるが、総延伸倍率が12.00倍であるため、残留歪みを十分に小さくすることができず、接線係数のバラツキも大きなものであった。

比較例3の延伸P T F E多孔質膜は、総延伸倍率を24.75倍と高めたものであるが、圧縮工程を配置していないため、残留歪みが大きく、膜厚方向の弹性回復性に劣るものであった。

産業上の利用可能性

本発明の膜厚方向の弹性回復性を有する延伸P T F E多孔質膜は、耐熱性、耐薬品性、弹性回復性などの特性を活かして、クッション材、シール材、半導体実装部材、半導体検査用部材、医療用埋植材料などとして好適に利用することができる。

請求の範囲

1. 微細なフィブリルと該フィブリルにより連結されたノードとからなる微細構造を有する延伸ポリテトラフルオロエチレン多孔質膜であって、該多孔質膜の膜厚方向に、外径が 2 mm 以上かつ膜厚の 1. 9 倍以上の円柱状で先端面が軸に対し垂直な平滑平面である綫弾性率が $1.0 \times 10^4 \text{ kg f/mm}^2$ 以上の棒をその先端面から 100 % / 分の歪み速度で、膜厚の 20 % まで押し込むのに必要な荷重を 20 回繰り返し負荷した後に測定した残留歪みが 11.0 % 以下である、膜厚方向に弾性回復性を有する延伸ポリテトラフルオロエチレン多孔質膜。
10
2. 接線係数のバラツキが 10.0 % 以下である請求項 1 記載の延伸ポリテトラフルオロエチレン多孔質膜。
3. 残留歪みが 10.5 % 以下で、かつ接線係数のバラツキが 7.0 % 以下である請求項 1 記載の延伸ポリテトラフルオロエチレン多孔質膜。
15
4. 残留歪みが 6.5 % 以下で、かつ接線係数のバラツキが 7.0 % 以下である請求項 1 記載の延伸ポリテトラフルオロエチレン多孔質膜。
- 20 5. 微細なフィブリルと該フィブリルにより連結されたノードとからなる微細構造を有する延伸ポリテトラフルオロエチレン多孔質膜の製造方法であって、下記工程 1 ~ 6 :
 - (1) 未焼結ポリテトラフルオロエチレン粉末と潤滑剤との混合物を押出して、シート状またはロッド状の押出成形物を作製する押出工程 1 ;
 - 25 (2) 押出成形物を圧延して圧延シートを作製する圧延工程 2 ;
 - (3) 圧延シートを綫方向及び横方向に総延伸倍率 1.2 倍超過で 2 軸延伸して延伸ポリテトラフルオロエチレン多孔質膜 (A) を作製する延伸工程 3 ;
 - (4) 延伸ポリテトラフルオロエチレン多孔質膜 (A) を、収縮しないように固定した状態で、ポリテトラフルオロエチレンの融点以上の温度に加熱して焼結す

る焼結工程 4；

(5) 焼結した延伸ポリテトラフルオロエチレン多孔質膜 (A) を冷却する冷却工程 5；及び

5 (6) 冷却した延伸ポリテトラフルオロエチレン多孔質膜 (A) を膜厚方向に圧縮する圧縮工程 6；

により、膜厚方向に弾性回復性を有する延伸ポリテトラフルオロエチレン多孔質膜 (B) を得ることを特徴とする延伸ポリテトラフルオロエチレン多孔質膜の製造方法。

10 6. 圧延工程 2において、シート状の押出成形物を圧延比率 1.3 倍以上に圧延する請求項 5 記載の製造方法。

7. 延伸工程 3において、総延伸倍率が 20 倍以上となるように 2 軸延伸する請求項 5 記載の製造方法。

15 8. 焼結工程 4において、気孔率が 66 %以上の延伸ポリテトラフルオロエチレン多孔質膜 (A) を作製する請求項 5 記載の製造方法。

9. 冷却工程 5において、焼結した延伸ポリテトラフルオロエチレン多孔質膜 20 (A) を、周囲温度で自然冷却するか、あるいは冷媒を吹き付けて急冷する請求項 5 記載の製造方法。

10. 圧縮工程 6において、圧縮比率 1.1 ~ 4.0 で延伸ポリテトラフルオロエチレン多孔質膜 (A) を圧縮する請求項 5 記載の製造方法。

25 11. 圧縮工程 6 の後、気孔率が 40 ~ 75 %の延伸ポリテトラフルオロエチレン多孔質膜 (B) を得る請求項 5 記載の製造方法。

12. 圧縮工程 6 の後、膜厚方向に、外径が 2 mm 以上かつ膜厚の 1.9 倍以

上の円柱状で先端面が軸に対し垂直な平滑平面である縦弾性率が 1.0×10^4 k g f / mm² 以上の棒をその先端面から 100% / 分の歪み速度で、膜厚の 20 %まで押し込むのに必要な荷重を 20 回繰り返し負荷した後に測定した残留歪みが 11.0 %以下の延伸ポリテトラフルオロエチレン多孔質膜 (B) を得る請

5 求項 5 記載の製造方法。

13. 微細なフィブリルと該フィブリルにより連結されたノードとからなる微細構造を有する延伸ポリテトラフルオロエチレン多孔質膜の製造方法であって、下記工程 I ~ V III :

- 10 (1) 未焼結ポリテトラフルオロエチレン粉末と潤滑剤との混合物を押出して、シート状またはロッド状の押出成形物を作製する押出工程 I ;
- (2) 押出成形物を圧延して圧延シートを作製する圧延工程 II ;
- (3) 圧延シートを縦方向及び横方向に総延伸倍率 1.2 倍超過で 2 軸延伸して延伸ポリテトラフルオロエチレン多孔質膜 (A) を得る延伸工程 III ;
- 15 (4) 延伸ポリテトラフルオロエチレン多孔質膜 (A) を 2 枚以上重ね合わせて多層膜 (A 1) を作製する多層化工程 IV ;
- (5) 多層膜 (A 1) を、その全層を収縮しないように固定した状態で、ポリテトラフルオロエチレンの融点以上の温度に加熱して焼結すると同時に、各層間を熱融着して一体化した延伸ポリテトラフルオロエチレン多孔質膜 (A 2) を作製
- 20 (6) 焼結した延伸ポリテトラフルオロエチレン多孔質膜 (A 2) を冷却する冷却工程 V ; 及び
- (7) 冷却した延伸ポリテトラフルオロエチレン多孔質膜 (A 2) を膜厚方向に圧縮する圧縮工程 VI ;

25 により、膜厚方向に弾性回復性を有する延伸ポリテトラフルオロエチレン多孔質膜 (B 1) を得ることを特徴とする延伸ポリテトラフルオロエチレンの製造方法。

14. 圧延工程 II において、シート状の押出成形物を圧延比率 1.3 倍以上に圧延する請求項 13 記載の製造方法。

15. 延伸工程Ⅲにおいて、総延伸倍率が20倍以上となるように2軸延伸する請求項13記載の製造方法。

5 16. 焼結工程Vにおいて、気孔率が66%以上の延伸ポリテトラフルオロエチレン多孔質膜(A2)を作製する請求項13記載の製造方法。

17. 冷却工程VIにおいて、焼結した延伸ポリテトラフルオロエチレン多孔質膜(A2)を、周囲温度で自然冷却するか、あるいは冷媒を吹き付けて急冷する請求項13記載の製造方法。

18. 圧縮工程VIIにおいて、圧縮比率1.1~4.0で延伸ポリテトラフルオロエチレン多孔質膜(A2)を圧縮する請求項13記載の製造方法。

15 19. 圧縮工程VIIの後、気孔率が40~75%の延伸ポリテトラフルオロエチレン多孔質膜(B1)を得る請求項13記載の製造方法。

20. 圧縮工程VIIの後、膜厚方向に、外径が2mm以上かつ膜厚の1.9倍以上の円柱状で先端面が軸に対し垂直な平滑平面である縦弾性率が $1.0 \times 10^4 \text{ kg f/mm}^2$ 以上の棒をその先端面から100%/分の歪み速度で、膜厚の20%まで押し込むのに必要な荷重を20回繰り返し負荷した後に測定した残留歪みが11.0%以下の延伸ポリテトラフルオロエチレン多孔質膜(B1)を得る請求項13記載の製造方法。

25 21. 請求項1乃至4のいずれか1項に記載の延伸ポリテトラフルオロエチレン多孔質膜に複数の貫通孔が形成されており、各貫通孔の壁面に導電性金属が付着している構造を有する異方性導電膜。

22. 請求項1乃至4のいずれか1項に記載の延伸ポリテトラフルオロエチ

ン多孔質膜からなるクッション材。

23. 請求項1乃至4のいずれか1項に記載の延伸ポリテトラフルオロエチレン多孔質膜からなるシール材。

5

24. 請求項1乃至4のいずれか1項に記載の延伸ポリテトラフルオロエチレン多孔質膜からなる生体内埋植材料。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/007198

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08J9/00, A47C27/12, A61F2/28, A61L27/00, B29C55/12, B32B5/32, 27/32, C09K3/10, H01B5/16, H01R11/01//B29K27:18, 105:04, C08L27:18

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08J9/00, B29C55/12, B32B5/32, 27/32, C09K3/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2-645 A (W.L. Gore & Assoc., Inc.), 05 January, 1990 (05.01.90), Claims; page 4, upper right column, line 10 to lower left column, line 4 & EP 313263 A & US 4877661 A	1-12, 21-24
A	JP 5-43730 A (Hitachi Cable, Ltd.), 23 February, 1993 (23.02.93), Claims; Par. Nos. [0014] to [0021] (Family: none)	1-4, 21-24
A	JP 8-507316 A (W.L. Gore & Assoc., Inc.), 06 August, 1996 (06.08.96), Claims; page 17, line 25 to page 18, line 7 & WO 1994/019400 A1 & EP 686169 A1 & US 5429869 A	1-4, 21-24

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	
"A"	document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E"	earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L"	document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O"	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P"	document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T"	later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&"	document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
29 June, 2005 (29.06.05)Date of mailing of the international search report
19 July, 2005 (19.07.05)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/007198

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 11-511707 A (Baxster International, Inc.), 12 October, 1999 (12.10.99), Claims & WO 1996/034911 A1 & EP 823924 A1 & US 5552100 A	1-12, 21-24
A	JP 53-85865 A (Totoku Electric Co., Ltd.), 28 July, 1978 (28.07.78), Claims (Family: none)	1-4, 13-24
A	JP 8-269221 A (Nitto Denko Corp.), 15 October, 1996 (15.10.96), Claims; Par. No. [0035] (Family: none)	23
A	JP 61-57328 A (NOK Kabushiki Kaisha), 24 March, 1986 (24.03.86), Claims (Family: none)	1-12, 21-24

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl.⁷C08J9/00, A47C27/12, A61F2/28, A61L27/00, B29C55/12, B32B5/32, 27/32, C09K3/10, H01B5/16, H01R11/01
// B29K27:18, 105:04, C08L27:18

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl.⁷

C08J9/00, B29C55/12, B32B5/32, 27/32, C09K3/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P 2-645 A (ダブリュ. エル. ゴア アンド アソシエイツ, インコーポレイティド) 1990. 01. 05, 特許請求の範囲, 第4頁右上欄第10行~同頁左下欄第4行 & E P 313263 A & U S 4877661 A	1-12, 21-24
A	J P 5-43730 A (日立電線株式会社) 1993. 02. 23, 特許請求の範囲, 【0014】~【0021】 (ファミリーなし)	1-4, 21-24

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

29. 06. 2005

国際調査報告の発送日

19.7.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許序審査官（権限のある職員）

4 J 9553

内田 靖恵

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C(続き) . 関連すると認められる文献	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*		
A	JP 8-507316 A (ダブリュ. エル. ゴア アンド アソシエイツ, インコーポレイティド) 1996. 08. 06, 特許請求の範囲, 第17頁第25行~第18頁第7行 & WO 1994/019400 A1 & EP 686169 A1 & US 5429869 A	1-4, 21-24
A	JP 11-511707 A (バクスター・インターナショナル・インコーポレイティド) 1999. 10. 12, 特許請求の範囲 & WO 1996/034911 A1 & EP 823924 A1 & US 5552100 A	1-12, 21-24
A	JP 53-85865 A (東京特殊電線株式会社) 1978. 07. 28, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-4, 13-24
A	JP 8-269221 A (日東電工株式会社) 1996. 10. 15, 特許請求の範囲, 【0035】 (ファミリーなし)	23
A	JP 61-57328 A (エヌオーケー株式会社) 1986. 03. 24, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-12, 21-24